

Copy for Applicant

(D6)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 246 516**

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.)

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

A1

(21)

N° 74 32832

(64) Compositions calorifuges contenant des fibres, destinées à la coulée des métaux.

(61) Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 35/76; B 22 C 3/00; B 22 D 7/10.

(22) Date de dépôt 30 septembre 1974, à 14 h 56 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne le 28 septembre 1973, n. 45.500/1973 et le 30 novembre 1973, n. 55.758/1973 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 18 du 2-5-1975.

(71) Déposant : Société dite : FOSECO TRADING A.G. Société par actions, résidant en Suisse.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *idem* (71)

(74) Mandataire : André Casanova.

La présente invention se rapporte aux compositions calorifuges contenant des fibres ainsi qu'à la technique de la coulée des métaux, et elle concerne la production de lingots métalliques, la description s'y rapportant plus particulièrement.

- 5 Lors de la coulée d'un métal à l'état liquide dans une lingotière pour former des lingots, par exemple lors de la coulée d'acier liquide pour constituer des lingots d'acier, il est important d'assurer que le métal de tête, c'est-à-dire le métal se trouvant dans la partie supérieure de la lingotière, ne se solidifie pas trop rapidement sinon l'alimentation en
10 métal liquide, qui compense la contraction du corps principal du métal du lingot lors du refroidissement et de la solidification, sera gênée et le lingot obtenu contiendra des défauts tels que des fissures et des cavités. Par conséquent, la pratique
15 consiste à revêtir la tête de la lingotière, ou de revêtir une réhausse de coulée fixée aux lingotières, d'une composition qui agit comme barrière à la perte de chaleur du métal de tête, par exemple d'une composition calorifuge ou d'une composition qui contient des ingrédients réagissant exothermiquement lors-
20 qu'ils sont brûlés par la chaleur du métal liquide, ce qui fournit directement de la chaleur au métal de tête.

- Dans les récentes années, on a utilisé de plus en plus comme revêtements des compositions qui comprennent une matière réfractaire calorifuge granulaire ou pulvérulente, une
25 matière fibreuse et une matière liante. Alors que l'on a utilisé de nombreuses matières fibreuses, il s'est avéré très commode, sur une base économique, d'utiliser soit une matière fibreuse organique intrinsèquement peu coûteuse, comme la fibre de papier, soit une matière fibreuse de rebut. On a ainsi proposé
30 d'inclure dans de telles compositions une proportion de matière réfractaire fibreuse, par exemple de l'amiant. Cette proportion est en générale faible par suite des difficultés de fabrication des compositions de revêtement, mais la matière réfractaire fibreuse peut dans certains cas, constituer la totalité du
35 composant fibreux.

- Les compositions en question doivent, pour être très efficaces, être de nature pratiquement homogène et le processus que l'on a communément adopté est, par conséquent, de former une suspension aqueuse contenant le réfractaire granu-
40 laire ou pulvérulent, la matière organique fibreuse et/ou la

matière réfractaire fibreuse et un liant, et ensuite, en extrayant le liquide de la suspension, de constituer des formes appropriées, habituellement des plaques, des ingrédients solides qui, une fois séchées et de préférence étuvées, sont des structures rigides, le liant servant à lier entre eux les autres ingrédients. Ainsi, la suspension peut être amenée contre une toile métallique et le liquide être extrait à travers le tamis de sorte qu'il se forme, sur la surface du tamis, un corps des ingrédients solides qui ne le traversent pas.

Alors que le procédé précèdent procure des plaques satisfaisantes pour le but poursuivi, il a l'inconvénient d'impliquer la manipulation de grands volumes d'eau et un appareillage très complexe, et les produits résultants, du fait qu'ils contiennent un important volume d'eau, doivent être séchés, ce qui consomme beaucoup de chaleur. Les inconvénients deviennent particulièrement graves lorsque l'opération de déshydratation demande, de manière correspondante, plus de temps.

Il serait par conséquent souhaitable de former les compositions par mélange direct des ingrédients essentiels sans utilisation excessive d'eau, c'est-à-dire d'éviter la technique de la suspension mais il s'avère en pratique que, dans une telle tentative, la matière fibreuse tend à s'agglomérer dans le récipient de mélange et que l'on obtient un produit final très hétérogène. Cette difficulté est particulièrement grande lorsqu'on utilise des fibres réfractaires minérales, comme l'amiante, dont la mouillabilité est très faible.

Selon la présente invention, un procédé pour la production de formes d'une composition réfractaire calorifuge contenant des fibres minérales consiste à mélanger une matière réfractaire granulaire ou pulvérulente, de la fibre minérale choisie au moins en partie parmi les fibres d'oxyde, les fibres de carbone et les fibres métalliques, une quantité d'un agent moussant suffisante pour faire mousser la composition pendant l'opération de mélange, et un agent liant, à former la composition à la forme désirée, à faire durcir l'agent liant ou à le laisser durcir et à sécher la forme. De plus, une proportion de fibre de silicate peut constituer une partie de la teneur en fibre minérale présente dans la composition précitée.

L'agent liant peut être un silicate de métal alcalin, une gomme ou une résine naturelle, l'amidon, ou une résine synthétique durcissable ou un précurseur de celle-ci.

Il est préférable que l'agent liant soit un silicate de métal alcalin ou une résine synthétique durcissable.

Il s'est avéré que les compositions calorifuges produites selon la présente invention possèdent plusieurs avantages sur les compositions réfractaires calorifuges contenant des fibres organiques. En particulier, la résistance des compositions à chaud augmente, la production de poussière par les compositions après utilisation est moindre, et la séparation de la composition, après utilisation, du métal de base est plus propre.

On peut ajouter l'agent liant pendant le mélange de la composition, ou on peut l'ajouter plus tard. En variante, on peut utiliser un précurseur pour l'agent liant, de sorte qu'il ne se produit que peu ou pas d'action liante jusqu'à ce que l'on ajoute au mélange un accélérateur ou un catalyseur pour convertir le précurseur en un agent liant.

Bien que ce ne soit pas essentiel, il est habituellement souhaitable d'inclure une petite quantité d'eau, qui soit suffisante pour aider l'agent moussant à établir une mousse importante.

Il est clair que la composition peut contenir d'autres ingrédients, ajoutés de préférence pendant l'opération de mélange précitée, mais facultativement mélangés ensuite. Ces additifs peuvent être des matières qui, lorsqu'elles brûlent, réagissent entre elles exothermiquement.

Le réfractaire granulaire ou pulvérulent peut être, par exemple, du sable, de la farine de silice, de l'olivine, de la chamotte, de l'alumine ou tout silicate réfractaire. Les fibres peuvent être, par exemple, des fibres de silice, d'alumine, de zircone, de carbone ou des mélanges d'au moins deux d'entre elles. Eventuellement, une partie de la fibre minérale peut être de la fibre de silicate, par exemple de la fibre de silicate de calcium, d'aluminosilicate ou de verre. On peut aussi utiliser des fibres métalliques, seules ou avec d'autres fibres. Les fibres métalliques que l'on peut utiliser comprennent les fibres d'acier, de chrome, de nickel, de tungstène et de molybdène. Il est clair que les matières fibreuses plus longues tendent à être plus efficaces pour augmenter la résistance et la flexibilité de la composition finale.

Le terme "fibre minérale" est utilisé dans le

présent mémoire pour signifier des matières qui sont dans un état tel qu'il existe des fibres véritables, c'est-à-dire des éléments dont une dimension est nettement supérieure aux deux autres. Ainsi l'expression ne comprend pas les matières qui sont 5 broyées à une fine dimension granulométrique bien que les matières puissent être d'origine fibreuse.

Le liant peut être tout silicate de métal alcalin, de la gomme ou résine naturelle, de l'amidon, une résine synthétique durcissable connue en soi pour l'utilisation dans la 10 production de plaques de matière réfractaire aux fins indiquées dans le présent mémoire, par exemple le silicate de sodium ou la résine urée-formaldéhyde, que l'on peut faire durcir à la température ambiante par utilisation d'un catalyseur comme l'acide phosphorique, ou une résine therm durcissable telle 15 qu'une résine urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde ou de furanne. On préfère en général la résine urée-formaldéhyde pour des raisons économiques, bien que l'on puisse considérer que son odeur soit trop gênante pour son utilisation. S'il est possible d'appliquer de la chaleur au mélange, on peut utiliser une 20 très grande gamme de résines synthétiques therm durcissables. Les résines synthétiques peuvent être utilisées sous forme de sirops obtenus par la condensation de leurs précurseurs; dans le cas des autres matières, il est habituellement souhaitable de les utiliser en solution ou dispersion aqueuse.

25 On peut obtenir une résistance supplémentaire dans les compositions finales en incorporant dans les compositions des matières qui, par frittage, tendent à former une matrice rigide, par exemple de l'oxyde de fer.

Les ingrédients de la composition peuvent être 30 présents en proportions différentes selon leur nature intrinsèque et les caractéristiques requises dans les produits obtenus. En général, la proportion de fibre organique peut atteindre 10% en poids, ou plus, par exemple jusqu'à 20%.

La quantité d'agent liant peut varier, par exemple, 35 de 0,5 à 20% en poids, mais on exige en général qu'elle représente de 3 à 15% en poids de la composition. Par conséquent, il s'ensuit que la quantité de réfractaire granulaire ou pulvérulent et d'agent moussant sera suffisante pour constituer 100% de la composition, sauf dans le cas où d'autres ingrédients sont 40 aussi présents. Dans presque tous les cas, il est souhaitable

que le réfractaire granulaire ou pulvérulent forme le constituant prédominant du mélange.

La quantité d'agent moussant variera avec sa nature mais elle sera en général de 0,1 à 2% en poids de la composition. On peut utiliser n'importe lequel des agents moussants industriels connus en soi pour ses propriétés tensio-actives, par exemple pour utilisation dans l'industrie des détergents. Ceux-ci sont des composés normalement tensio-actifs, et sont anio-actifs, catio-actifs ou non-ioniques. On préfère les composés anio-actifs, par exemple les sulfates alkylés à longue chaîne, les sulfonates alkyl-aryliques ou les sulfonates de naphthalène.

En général, la composition finale sèche comprendra en poids, 60 à 90 parties de matière réfractaire en particules, 0,5 à 20 parties de fibres minérales, 0,1 à 2 parties d'agent moussant et 0,5 à 20 parties d'agent liant.

Le produit de l'opération de mélange aura en général la nature d'une matière plastique spongieuse déformable, et on peut l'utiliser en tant que tel pour la formation de plaques ou de manchons par des procédés tels que le moulage à la presse, l'extrusion, l'injection ou le tassement. Les produits de l'opération de mélange conviennent particulièrement à la formation de plaques ou de manchons sans besoin de longues opérations de déshydratation ou de chauffage. Le durcissement de la composition mélangée formée peut être accéléré par addition au mélange, juste avant façonnage, d'un accélérateur ou d'un catalyseur pour le liant, ou en traitant la masse façonnée, lorsque le liant est un silicate alcalin, par passage d'un gaz acide à travers lui. Des gaz acides appropriés sont le gaz carbonique et le gaz sulfureux. On peut aussi utiliser l'acide chlorhydrique et le gaz sulfurique, bien que leur nature corrosive en empêche en général l'utilisation. Les compositions de la présente invention peuvent aussi être utilisées pour la formation d'un revêtement in situ d'une lingotière ou d'une réhausse de coulée, ou bien pour former des plaques que l'on place ensuite pour constituer un tel revêtement à la demande. Par utilisation, par exemple, de liants therm durcissables ou activés par catalyse, la fabrication de plaques à section très épaisse pour de telles fins peut être facilement exécutée en utilisant les compositions de la présente invention. Ces produits présentent un haut degré

de porosité, ce qui est hautement souhaitable pour de nombreux buts, par exemple lorsqu'on se fie à la porosité pour augmenter l'effet calorifuge et/ou lorsqu'on désire assurer que tout gaz engendré par contact du métal liquide avec le revêtement puisse s'échapper à travers le revêtement plutôt qu'à travers le corps de métal fondu. La masse volumique du produit final est de préférence, en général, comprise entre 0,7 et 0,8 g/cm³ mais l'on peut obtenir des produits à masse volumique inférieure par exemple aussi faible que 0,3 g/cm³, par le procédé selon l'invention.

Si, cependant, on désire obtenir un produit plus dense, on peut y arriver en augmentant simplement la pression de l'appareil de moulage à la presse. Pour la plupart des applications pratiques, la force exercée sur le produit peut être de l'ordre de 0,035 à 0,7 kg/cm², mais de préférence de 0,07 à 0,35 environ kg/cm².

Cependant, il n'est pas souhaitable dans la coulée, par exemple de l'acier, d'avoir une structure de plaques de revêtement trop poreux, car ceci conduit à la pénétration de l'acier dans les pores de la plaque, avec diminution résultante d'efficacité des propriétés calorifuges de la plaque. On peut facilement surmonter cet inconvénient en éliminant la mousse des régions superficielles de la plaque en contact avec le métal, ce que l'on peut effectuer en pressant un tamis ou une plaque plane sur la plaque avant activation du liant.

L'exemple non limitatif suivant sert à illustrer la présente invention.

EXEMPLE :

On utilise les matières suivantes, dans les proportions pondérales indiquées.

fibre d'alumine	1%
agent moussant (du type sulfate d'alkyle anionique).....	1%
résine urée-formaldéhyde liquide.....	5%
fibre de verre	1%
eau	2%
réfractaire (par exemple un mélange à poids égal de farine de silice et de sable de silice fin).....	90%

On mélange la composition ci-dessus jusqu'à ce qu'elle mousse. On peut mélanger les ingrédients dans n'importe

quel ordre, bien que, dans certains cas, il puisse être préférable de mélanger la résine et l'agent moussant entre eux, après quoi on peut ajouter la charge de fibre de verre et l'eau.

La durée de vie du mélange s'étend sur de nombreux jours et peut être considérée comme étant indéfinie. Lorsqu'on désire former des plaques, on moule le mélange à la presse à la forme et la densité désirées dans des moules en matière plastique, et on soumet ceux-ci au chauffage radio-fréquence pendant 20 secondes pour sécher la plaque et fixer par la chaleur le liant résineux. En variante, on peut former des moules en d'autres matières à condition qu'elles soient transparentes à la radio-fréquence, par exemple des composites de fibres de verre et de céramique liées. Les plaques moussées ont une résistance à la compression d'environ 7 kg/cm^2 . La masse volumique de ces plaques est d'environ $0,7 \text{ g/cm}^3$ et la perméabilité est d'environ 50 unités A.F.S. (American Foundrymen's Association).

La présente invention concerne, en plus du procédé décrit plus haut, des plaques, des manchons et autres éléments similaires de revêtement de masselottage produits par 20 le procédé défini ci-dessus.

REVENDICATIONS

- 1.- Procédé pour la production de formes d'une composition réfractaire calorifuge contenant des fibres minérales, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger une matière ré-
- 5 fractaire granulaire ou pulvérulente, de la fibre minérale choisie au moins en partie parmi les fibres d'oxyde, les fibres de carbons et les fibres métalliques, une quantité d'un agent moussant suffisante pour faire mousser la composition pendant l'opération de mélange, et un agent liant,
- 10 à former la composition à la forme désirée, à faire durcir l'agent liant ou à le laisser durcir, et à sécher la forme.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange comprend de la fibre de silicate.
- 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2,
- 15 caractérisé en ce que l'agent liant est choisi parmi les silicates de métaux alcalins, les gommes ou résines naturelles, l'amidon, les résines synthétiques durcissables et les pré-curseurs pour résines synthétiques durcissables.
- 4.- Procédé selon l'une quelconque des reven-
- 20 dications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on ajoute un pré-curseur pour un agent liant à un stade de début du mélange de la composition et, à la fin du mélange, on ajoute un accélérateur ou un catalyseur pour convertir le pré-curseur en un agent liant effectif.
- 25 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange une petite quantité d'eau suffisante pour aider l'agent moussant à établir une mousse importante.
- 6.- Procédé selon l'une quelconque des reven-
- 30 dications 1 à 5, caractérisé en ce que la matière réfractaire granulaire ou pulvérulente est choisie parmi le sable, la farine de silice, l'olivine, la chamotte, l'alumine et les silicates réfractaires.
- 7.- Procédé selon l'une quelconque des reven-
- 35 dications 1 à 6, caractérisé en ce que la fibre minérale est de la fibre de silice, d'alumine, de zircone, de carbone ou un mélange d'au moins deux d'entre elles.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange de l'oxyde de fer.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on mélange les ingrédients dans les proportions pondérales suivantes :

	fibre minérale	jusqu'à 20 %
	agent liant	0,5 - 20 %
	agent moussant	0,1 - 2 %
10	matière réfractaire granulaire ou pulvérulente	complément à 100 %.

10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la composition mélangée est mise à la forme désirée par compression dans un moule sous une pression de 0,035 à 0,7 kg/cm².

11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, après compression, une ou plusieurs surfaces de la forme sont traitées en pressant un tamis ou une plaque plane sur ces dernières avant activation du liant.

12.- Article façonné en une composition réfractaire calorifuge contenant des fibres minérales, formé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.